

0- 794217

На правах рукописи



КАТНОВ ВЛАДИМИР ЕВГЕНЬЕВИЧ

**СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ АДДУКТА ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОГО
ОЛИГОМЕРА И ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНА В КАЧЕСТВЕ ОТВЕРДИТЕЛЯ
ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2012

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВПО «КНИТУ»)

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Степин Сергей Николаевич,
заведующий кафедрой химической технологии лаков, красок и лакокрасочных покрытий КНИТУ

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Гарипов Руслан Мирсаетович,
заведующий кафедрой технологии полиграфических процессов и кинофотоматериалов КНИТУ

доктор химических наук, профессор
Машляковский Леонид Николаевич,
заведующий кафедрой химической технологии органических покрытий СПбТИ

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО Ярославский государственный технический университет, г. Ярославль

Защита состоится «11» апреля 2012 г. в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, Казань, ул. К. Маркса, 68 (корп. А, зал заседаний Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Автореферат разослан «7» МАРТА 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Е.Н. Черезова

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000715448

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Эпоксидные лакокрасочные материалы (ЛКМ) широко используются вследствие высоких адгезионных, прочностных и противокоррозионных свойств покрытий (Пк) на их основе, которые в значительной мере зависят от природы отвердителя и условий формирования. Известно, что высокими эксплуатационными характеристиками, среди которых выделяются химическая стойкость, адгезионная прочность и эластичность, обладают эпоксидные Пк, отверждаемые при 180-200 °С фенолформальдегидными олигомерами (ФФО) резольного типа. Однако необходимость поддержания высокой температуры при формировании Пк существенно ограничивает область их применения. В частности, технологические сложности не позволяют использовать ЛКМ горячей сушки для окрашивания крупногабаритных объектов (мосты, нефтехранилища и т.п.). Поэтому придание резолам способности химически структурировать эпоксидные олигомеры (ЭО) в естественных условиях, несомненно, является актуальной задачей, для решения которой необходимо ввести в состав ФФО функциональные группы, обладающие химическим средством к оксирановому кольцу без подвода тепла.

Цель работы. Целью работы явился синтез и применение аминосодержавшего продукта модификации ФФО в качестве отвердителя ЭО, и создание на основе полученной пленкообразующей системы ЛКМ естественной сушки для формирования Пк на стали с высокими химической стойкостью, физико-механическими и защитными свойствами.

При этом ставились задачи:

- исследовать закономерности реакции ФФО с гексаметилендиаминном (ГМДА);
- определить оптимальные параметры синтеза аддукта ФФО с ГМДА (АГФ) и исследовать возможность его использования в качестве отвердителя ЭО;
- исследовать влияние содержания полученного аддукта на свойства формируемых эпоксидных Пк, найти оптимальное соотношение ЭО и АГФ в Пк;
- исследовать влияние технологии пигментированных эпоксидных ЛКМ на характеристики Пк, формируемых на их основе, выбрать оптимальный вариант технологии;
- разработать состав эпоксидной грунтовки на основе полученного отвердителя.

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. Михееву В.В. и к.т.н. Вахину А. В. за участие в обсуждении результатов и ценные советы

Научная новизна. Синтезирован АГФ, обладающий структурирующей способностью по отношению к ЭО без подвода тепла. Показано, что в процессе отверждения не принимают участие вторичные аминогруппы отвердителя, примыкающие к ароматическому ядру, что необходимо учитывать при расчете соотношения ЭО и отвердителя в лакокрасочных композициях.

Установлено, что диспергирование пигментной части в растворе АГФ при получении наполненных эпоксидных композиций способствует увеличению критического уровня наполнения и улучшению эксплуатационных свойств Пк, формируемых на их основе.

Практическая значимость. Разработана технология отвердителя, обладающего, помимо структурирующей способности в естественных условиях, улучшать эксплуатационные свойства эпоксидных Пк за счет модифицирующего воздействия.

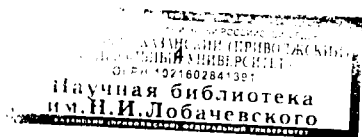
Разработаны оптимальная технология и рецептура эпоксидной грунтовки, по малярно-техническим характеристикам удовлетворяющая требованиям к этому классу ЛКМ, а по эксплуатационным свойствам Пк, формируемых на ее основе, превосходящая промышленно выпускаемый аналог - грунтовке ЭП-0199.

Апробация работы. Результаты работы обсуждались на следующих научных конференциях: научных сессиях КГТУ (г. Казань, 2008-2010), Международной молодежной научной конференции по естественнонаучным и техническим дисциплинам «Научному прогрессу – творчество молодых» (г. Йошкар-Ола, 2010), I Всероссийской молодежной интернет конференции «Наноматериалы, наносистемы и нанотехнологии» (г. Ульяновск, 2010), Межрегиональной научно-практической конференции «III Камские чтения» (г. Набережные Челны, 2011), VI Международной научно-практической конференции «Автомобиль и техносфера» ICATS'2011 (г. Казань, 2011).

Публикации работы. По теме диссертации опубликовано 14 работ, среди них 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК, и 8 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Общий объем диссертации составляет 130 стр. машинописного текста, включающих 12 таблиц и 50 рисунков. Список литературы содержит 170 наименований. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка литературы.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Наноматериалы и нанотехнологии» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013» по госконтракту 16.552.11.7012



ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснованы актуальность и новизна работы, определена цель исследования.

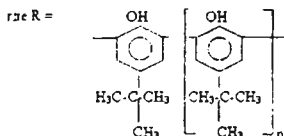
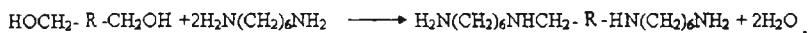
В **главе 1** проведен аналитический обзор литературных данных, в котором основной акцент сделан на взаимосвязь природы отвердителя и свойств эпоксидных Пк. На основе анализа полученной информации были сформулированы задачи, реализация которых позволила достичь цели работы.

В **главе 2** представлены характеристики исходных продуктов, описаны использованные в работе экспериментальные методы, приборы и оборудование, методы получения, анализа и исследования различных свойств синтезированного отвердителя и эпоксидных Пк на его основе.

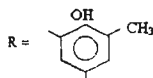
В **главе 3** представлены экспериментальные данные и их обсуждение.

Как показал литературный обзор, одним из наиболее перспективных путей создания отвердителей ЭО является модификация различных олигомеров функциональными группами, способными вступать в реакцию с оксирановым кольцом. Анализ условий формирования эпоксидных Пк, отвержденных различными соединениями, позволяет особо выделить амины, как наиболее активные, способные участвовать в реакции химического структурирования ЭО в естественных условиях. Однако использование некоторых отвердителей позволяет добиться значительно более высоких эксплуатационных свойств Пк. В частности, с этой точки зрения следует отметить ФФО, использование которых придает Пк повышенные физико-механические свойства и химическую стойкость. К недостаткам ФФО следует отнести высокую температуру формирования Пк, что существенно ограничивает область их применения.

Учитывая наличие литературных данных, позволяющих предположить способность первичных аминов вступать в реакцию с метилольными группами, в данной работе исследовали возможность синтеза аддуктов ГМДА и резольного ФФО. Полагали, что полученный аддукт будет обладать способностью отверждать ЭО при комнатной температуре, придавая Пк свойства, характерные для ЭО, отверждаемых ФФО. Априорно считали, что синтез будет протекать по реакции:



Для подтверждения этого факта на первом этапе исследовали реакцию ГМДА с низкомолекулярным аналогом - диметил-о-крезол (ДМК)



Реакцию осуществляли в интервале температур 120-160 °С в среде бутилцеллозольва в трехгорловой колбе, снабженной мешалкой, термометром и обратным холодильником. После загрузки необходимого количества бутилцеллозольва и растворения рецептурного количества метилолсодержащего компонента при заданной температуре к полученному 30 %-му раствору добавляли расчетное (2 моля на моль ДМК) количество ГМДА. Контроль за протеканием реакции осуществляли посредством параллельного мониторинга содержания в реакционной смеси первичных, вторичных аминогрупп и не вступившего в реакцию ГМДА. Количество последнего определяли титрованием HCl водного экстракта ксилольного раствора проб реакционной массы.

Наблюдаемое совпадение времени полного исчезновения амина в пробах реакционной смеси (рис. 1) и расходования половины исходного содержания первичных аминогрупп с выходом кривых на плато (рис. 2) можно считать подтверждением протекания реакции метилольных и первичных аминогрупп согласно приведенному уравнению:

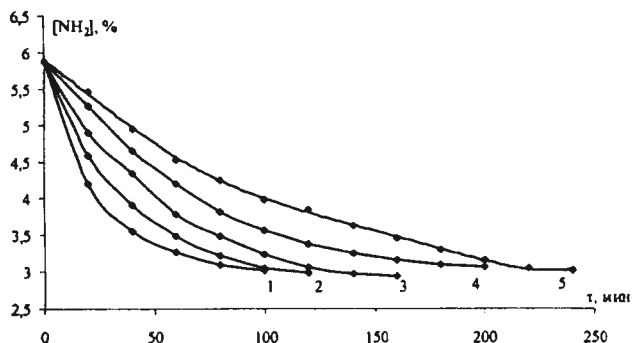


Рисунок 1 - Кинетические кривые уменьшения содержания первичных аминогрупп в реакции взаимодействия ДМК с ГМДА при разных температурах (°С): 1 -160, 2 - 150, 3 -140, 4 - 130, 5 - 120

Определенные методом графического дифференцирования частные порядки реакции по первичным аминным и метилольным группам оказались близки к единице (0,983 и 0,957 соответственно). Методом подстановки подтверждено, что по первичным аминогруппам, кинетические параметры исследуемой реакции соответствуют реакциям первого порядка.

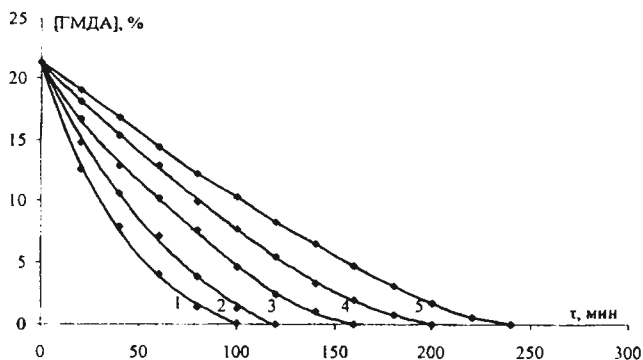


Рисунок 2 - Кинетические кривые уменьшения содержания ГМДА в реакции взаимодействия ДМК с ГМДА при разных температурах $^{\circ}\text{C}$: 1 -160, 2 - 150, 3 -140, 4 - 130, 5 - 120

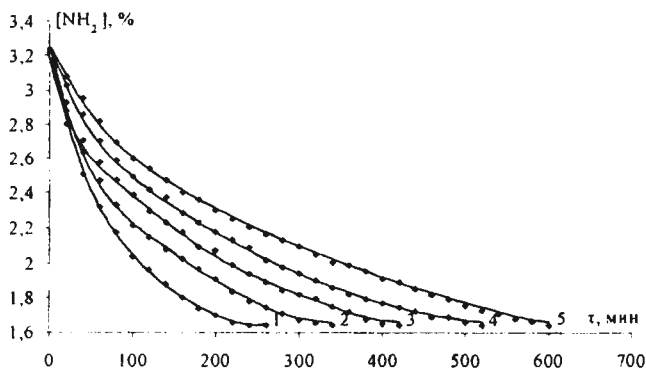


Рисунок 3 - Кинетические кривые уменьшения содержания первичных аминогрупп в реакции взаимодействия ФФО с ГМДА при разных температурах ($^{\circ}\text{C}$): 1 -160, 2 - 150, 3 -140, 4 - 130, 5 - 120

Полученные кинетические закономерности были продублированы на системе ФФО и ГМДА. Результаты предварительных экспериментов позволили выбрать в качестве объекта исследования ФФО марки 0751 LA (фирма Hexion).

Сопоставление полученных данных, представленных на рис. 3 и 4, с результатами исследования реакции ГМДА с ДМК, свидетельствует, что увеличение молекулярной массы метилолсодержащего реагента приводит к увеличению продолжительности полного расходования амина. При обработ-

ке экспериментальных данных были получены порядки реакции по аминному компоненту (0,979) и крезолу (0,950).

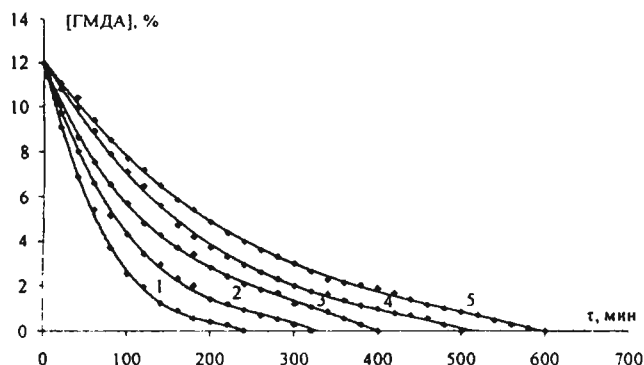


Рисунок 4 - Кинетические кривые уменьшения содержания ГМДА в реакции взаимодействия ФФО с ГМДА при разных температурах ($^{\circ}\text{C}$): 1 -160, 2 – 150, 3 -140, 4 – 130, 5 – 120

Таблица 1 – Кажущиеся константы скорости (k_r) и энергия активации ($E_{\text{акт}}$) реакции ГМДА с ДМК и ФФО

Температура, °C	$k_r \cdot 10^3, \text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$	$E_{\text{акт}}, \text{кДж/моль}$
ДМК		
120	13±0,6	35±1,5
130	15±0,9	
140	21±0,6	
150	27±0,9	
160	37±0,5	
ФФО		
120	4±0,4	63±1,5
130	7±0,5	
140	10±0,6	
150	17±0,6	
160	24±0,5	

Сравнение данных расчета кинетических параметров взаимодействия ГМДА с ДМК и ФФО показало (табл. 1), что увеличение молекулярной массы и, как следствие, снижение молекулярной подвижности метилолсодержа-

шего участника вызывает замедление и увеличению кажущейся энергии активации реакции.

Таким образом, полученные первые порядки по аминному компоненту и метилольному соединению, одинаковая степень завершенности по первичным аминогруппам и по отсутствию ГМДА в водных экстрактах показали, что ГМДА и ФФО (ДМК) расходятся в стехиометрическом соотношении.

Представленные на рис. 5 результаты экспериментов, свидетельствующие о резком повышении оптической плотности и снижении вязкости 40 %-ных растворов АГФ, указывают на протекание деструкции последнего при повышении температуры синтеза выше 140 °С.

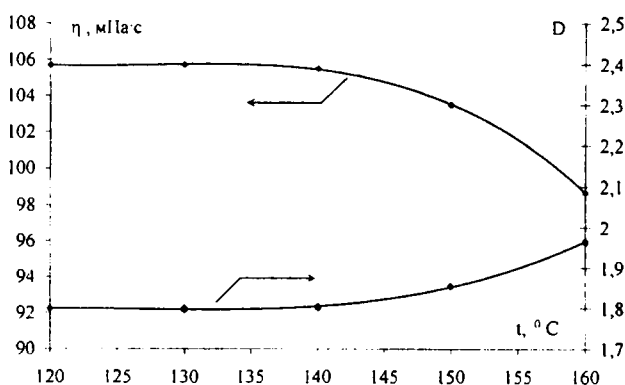


Рисунок 5 – Зависимость динамической вязкости (η) и оптической плотности (D) раствора АГФ от температуры ведения синтеза

Как косвенное подтверждение деструкции АГФ, полученных при температуре выше 140 °С, можно рассматривать результаты исследования эксплуатационных свойств эпоксидных Пк на основе эпоксидной смолы Э-40, структурированных АГФ. При получении композиций использовали эквимольное соотношение эпоксидных и аминных групп. Анализ полученных данных, показал, что, в случае использования в качестве структурирующего агента АГФ, полученного при температуре, превышающей 140 °С, наблюдается ухудшение твердости, эластичности, ударной прочности, сформированных Пк, а также снижение их изолирующих свойств, характеризуемых ростом значения электрической емкости системы окрашенный металл – электролит (изолирующая способность обратно пропорциональна величине емкости).

Таким образом, обобщая полученные результаты, можно сделать заключение, что, с одной стороны, невозможно получить качественный продукт при температуре выше 140°C , а с другой - как следует из данных, приведенных на рис. 3, 4, снижение температуры синтеза связано со значительным увеличением времени его завершения, что нецелесообразно с технологической и экономической точек зрения. В связи с изложенным, в качестве температурно-временных условий синтеза АГФ были выбраны 7 ч при 140°C .

Следующий этап работы заключался в нахождении оптимального соотношения ЭО и АГФ, синтезированного в выбранных условиях, в составе эпоксидных Пк. Известно, что олигомерные отвердители помимо выполнения функции структурирующего агента оказывают влияние на свойства Пк и как компонент пленкообразующей системы, кроме того, в связи с особым молекулярным строением сшивающего агента его функциональные группы могут проявлять различную активность в реакции структурирования. В таких случаях расчет соотношения отверждаемого компонента и отвердителя, основанный на учете содержания в них реагирующих функциональных групп, может дать неоптимальный результат (в случае синтезированного АГФ такое соотношение Э-40:АГФ соответствует массовому соотношению 62,5:37,5).

Для определения оптимального состава пленкообразующей системы исследовали свойства Пк, сформированных на основе композиций, содержащих эпоксидный и аминный компоненты в широком интервале соотношений. При этом было установлено, что увеличение соотношения АГФ:ЭО в составе пленкообразующей системы до 30%-го избытка структурирующего агента относительно значения, отвечающего эквимольному соотношению эпоксидных и аминогрупп, приводит к заметному росту гель-фракции.

Таблица 2 – Параметры сетчатой структуры эпоксидных Пк

Избыток АГФ, % (масс.)*	E_{∞} , МПа	M_c , г / моль	$n_c \cdot 10^3$, моль / см ³
0	5,43	2112,03	0,568
10	5,9	1941,92	0,618
20	6,86	1671,06	0,718
30	8,62	1329,86	0,902
50	10,87	1054,93	1,138

* Относительно содержания отвечающего эквимольному соотношению реагирующих функциональных групп

В табл. 2 приведены результаты оценки структурных параметров полимерной сетки, образующейся в результате отверждения Пк: расстояние между узлами сшивки (M_c) и плотность сшивки (n_c). С учетом предваритель-

но определенного значения температуры стеклования сетчатого полимера, которая составила 54 °С, указанные параметры определяли по результатам деформационных измерений структурированных свободных пленок при температуре 110 °С. Расчетные данные, представленные в таблице свидетельствуют о том, что плотность шивки растет с увеличением содержания АГФ.

На рис. 6 представлены результаты определения зависимости механических свойств эпоксидных Пк от содержания в них АГФ. Наблюдаемые изменения свойств связаны, по-видимому, со сложным влиянием на них степени шивки и модифицирующего действия АГФ, как компонента пленкообразующей системы. Анализ приведенных данных позволяет сделать вывод о том, что оптимальным с точки зрения механических характеристик эпоксидных Пк на основе олигомера Э-40, отвержденных синтезированным АГФ, является содержание последнего 50 % масс.

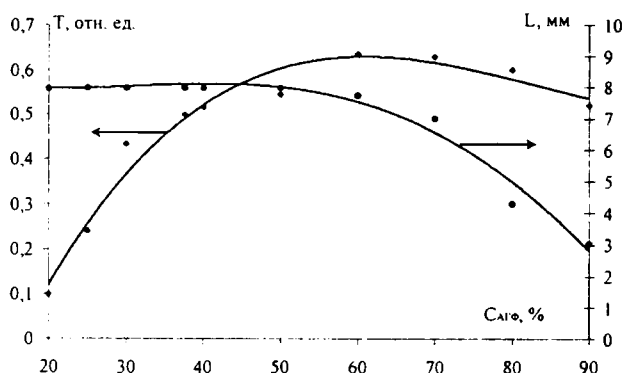


Рисунок 6 - Зависимость относительной твердости по Персозу (Т) и эластичности по Эриксену (L) эпоксидного Пк от содержания АГФ

Данные, представленные на рис. 7 свидетельствуют о том, что минимальная емкость системы окрашенная сталь-электролит, отвечающая максимальным барьерным характеристикам лакокрасочной пленки, также достигается при 50 %-ном содержании олигомерного отвердителя. С результатами емкостных измерений коррелируют данные потенциометрии. Наблюдаемое облагораживание электрохимического потенциала свидетельствует о повышении способности Пк подавлять коррозию стали, причем максимальное значение Е также соответствует равенству массового содержания Э-40 и АГФ.

Таким образом, результаты проведенного исследования позволяют сделать заключение о том, что оптимальное сочетание механических и защитных свойств Пк на основе эпоксидной смолы Э-40, отверждаемых АГФ

отвечает содержанию отвердителя в пленкообразующей системе 50 % масс., что не соответствует эквимольному соотношению эпоксидных и аминных групп (отвечающему массовому соотношению компонентов 62,5:37,5). Это несоответствие, очевидно, связано с практическим неучастием в реакции структурирования ЭО вторичных аминогрупп, примыкающих к фенольному ядру отвердителя. Подтверждением этого является совпадение оптимального и расчетного соотношений компонентов пленкообразующей системы, в том случае, если расчет ведется с учетом участия в реакции структурирования только атомов водорода первичных аминогрупп отвердителя.

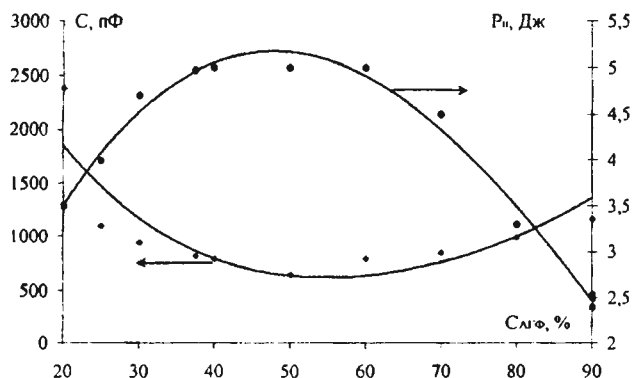


Рисунок 7 - Зависимость электрической емкости системы окрашенная сталь-электролит (С) через 1000 ч испытаний и ударной прочности (P_n) от содержания АГФ в эпоксидном Пк

Одним из важных преимуществ эпоксифенольных Пк является повышенная химическая стойкость к действию агрессивных сред. Поэтому эпоксидные Пк, структурированные оптимальным количеством синтезированного аддукта, были подвергнуты испытанию химической стойкости согласно ISO 2812-1. Полученные результаты показали, что Пк, отвержденные АГФ, по химической стойкости к действию различных сред значительно превосходят Пк, сформированные с применением в качестве сшивающего агента отвердителя №1 и не уступают, а по стойкости в серной кислоте также превосходят Пк, структурированные широко рекламируемым фенолкаминным отвердителем Cardolite NC 562 фирмы Cardolite Corporation (США).

Сопоставление характеристик эпоксидных Пк на основе Э-40, представленных в таблице 3, позволяет сделать заключение о том, что, помимо очевидных преимуществ, связанных с практической нелетучестью АГФ, его использование в качестве отвердителя позволяет повысить жизнеспособность эпоксидных композиций, эластичность Пк при сохранении высокой твердо-

сти, а также стойкость лакокрасочной пленки к воздействию различных сред. Следует отметить, что по эксплуатационным свойствам Пк, отвержденные АГФ, не уступают полученным с использованием в качестве структурирующего агента Cardolite NC 562.

Таблица 3 – Характеристики эпоксидных Пк, отвержденных АГФ и ГМДА

Наименование показателя	Отвердитель		
	ГМДА	АГФ	Cardolite
Массовое отношение Э-40: отвердитель, масс. %	90:10	50:50	65:35
Массовая доля нелетучих веществ, %, не менее	60	60	60
Жизнеспособность при температуре $(20,0 \pm 2,0)^\circ\text{C}$ в закрытой таре, час, не менее	1	8	8
Время высыхания при температуре $(20,0 \pm 2,0)^\circ\text{C}$ до степени 3, час, не более	6	6	6
Адгезия к стали 08 КП (стеклу), балл	1(1)	1(1)	1(1)
Эластичность по Эриксену, мм	6,6	8,5	8
Твердость по Персозу, отн.ед.	0,55	0,55	0,5
Стойкость пленки к воздействию ксилола при температуре $(20,0 \pm 2,0)^\circ\text{C}$, сутки	40	60	60
Стойкость пленки к воздействию 3 %-ного водного раствора хлорида натрия при температуре $(20,0 \pm 2,0)^\circ\text{C}$, сутки	>80	>80	>80
Стойкость пленки к воздействию 10 %-ного водного раствора серной кислоты при температуре $(20,0 \pm 2,0)^\circ\text{C}$, сутки	10	50	40

Как видно из представленных значений, эпоксидные Пк, отвержденные АГФ, по химической стойкости к действию серной кислоты значительно превосходят Пк, сформированные с применением других сшивающих агентов.

Изложенное выше свидетельствует о том, что синтезированный АГФ является перспективным отвердителем эпоксидных Пк, используемых для защиты различных объектов от воздействия коррозионно-активных агрессивных сред, использование которого позволит увеличить срок их службы и расширить область применения.

Известно, что значительная доля наполненных полимерных композиций, предназначенных для получения Пк, содержит в своем составе несколько пленкообразующих компонентов, которые, как правило, отличаются набором функциональных групп, деформационно-прочностными и др.

характеристиками. В этой связи одним из возможных путей регулирования межфазных характеристик Пк на основе подобных систем представляется направленное изменение состава переходного слоя полимерной матрицы за счет концентрирования одного из пленкообразователей на поверхности раздела фаз. В частности, учитывая невысокую вероятность вытеснения с поверхности пигмента необратимо сорбированных макроцепей, можно полагать, что, в случае использования смеси пленкообразующих поли- и олигомеров, способных к хемосорбции, очередность их контакта с пигментной поверхностью при изготовлении композиций должна в значительной степени определять состав переходного слоя в Пк. Это позволяет направленно изменять эксплуатационные свойства пигментированных Пк со смесевой полимерной матрицей. В связи с этим на следующем этапе работы исследовали влияние технологии получения эпоксидного ЛКМ на физико-механические и барьерные свойства пигментированных Пк.

С этой целью изменяли очередность контакта компонентов пленкообразующей системы с пигментной частью путем диспергирования последней в среде, содержащей эпоксидную смолу Э-40 или синтезированный аддукт. В состав пигментной части были включены доступные пигменты и наполнители, широко используемые при получении противокоррозионных грунтовок (в скобках указано содержание компонентов, % масс.): красный железооксидный пигмент (8), микротальк (9,15), цинковые белила (3,17) и кальцит (10,5).

Диспергирование пигментной части осуществляли в растворах ЭО или АГФ в смесевом растворителе Р-40 (толуол и этилцеллозольв) с концентрацией 60 % масс (содержание пигментной части в суспензии соответствовало объемной доле в нелетучей части 0,3). Исследование кинетики дезагрегации пигментной части показало, что скорость диспергирования в растворе АГФ выше, чем при использовании в качестве дисперсионной среды пигментной суспензии олигомера Э-40.

Массовое соотношение между эпоксидной смолой Э-40 и АГФ в готовой композиции, независимо от технологии диспергирования доводили до 1:1. Полученные композиции наносили на поверхность образцов предварительно обезжиренной стали марки 08 КП в три слоя с промежуточной естественной сушкой в течение 1 ч и окончательной – в течение 168 ч. Толщина полученных Пк составляла 40 ± 5 мкм.

Результаты исследования влияния уровня наполнения и очередности контакта компонентов пленкообразующей системы с пигментной частью при получении лакокрасочной композиции на свойства формируемых Пк представлены на рисунках 8 и 9. Данные исследования адгезии Пк (рис. 8) свидетельствуют о том, что в случае формирования Пк из композиций, полученных по технологии, предусматривающей диспергирование пигментной части

в растворе АГФ, эта характеристика сохраняется на более высоком уровне во всем исследованном диапазоне содержания дисперсной фазы.

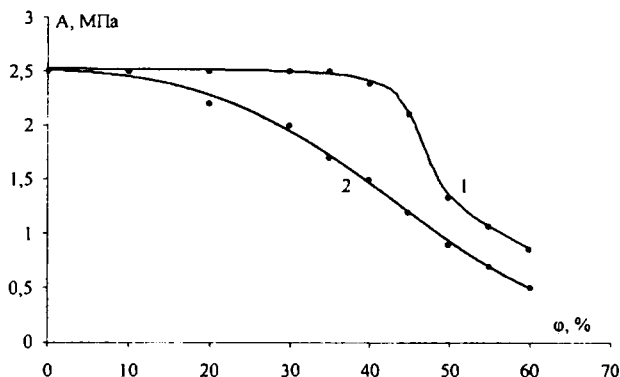


Рисунок 8 – Зависимость адгезии покрытия к стали от объемного содержания пигментной части (ϕ) при разных вариантах осуществления диспергирования: 1 – в растворе АГФ; 2 – в растворе ЭО

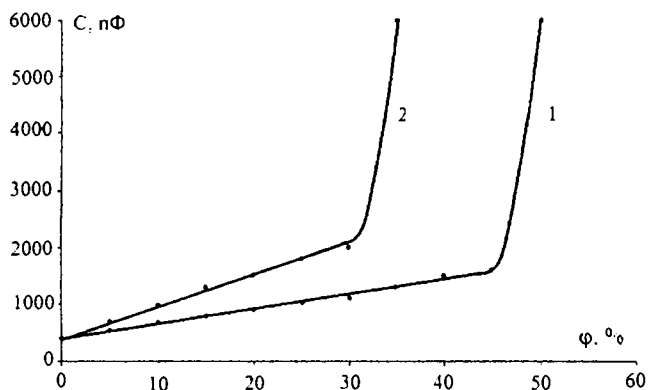


Рисунок 9 – Зависимость значения электрической емкости системы окрашенный металл – электролит от объемного содержания пигментной части (ϕ) при разных вариантах осуществления диспергирования : 1 – в растворе АГФ; 2 – в растворе ЭО

Результаты, представленные на рис. 9, свидетельствуют о том, что осуществление первоначального контакта пигментной части при получении композиций с АГФ приводит к увеличению уровня наполнения, отвечающего

резкому росту равновесной электрической емкости системы окрашенный металл – электролит, который связан с появлением пористости лакокрасочной пленки. Иными словами в этом случае увеличивается критическое содержание пигмента в Пк.

Следует отметить, что обнаруженные закономерности были получены и при исследовании эпоксидных Пк, наполненных диоксидом кремния с наноразмерными частицами и частицами микронных размеров.

Таким образом, проведенные эксперименты позволяют сделать вывод о том, что при выборе технологии диспергирования в процессе получения эпоксидных лакокрасочных композиций, в случае использования в качестве отвердителя АГФ, предпочтение следует отдать использованию в качестве дисперсионной среды раствора последнего

Заключительным этапом данного исследования явилась разработка оптимального состава эпоксидной грунтовки, включающей синтезированный АГФ в качестве отвердителя. Исходя из данных предварительных исследований в использованную ранее пигментную часть, в качестве антикоррозионного пигмента был включен синтезированный феррит магния, в качестве пленкообразующей основы – смесь 75%-го раствора эпоксидной смолы Э-40 и 50%-го раствора АГФ в Р-40.

Для оптимизации состава пигментной части грунтовок был поставлен полный трехфакторный эксперимент. При расчете составов пигментной части для его осуществления исходили из 10 %-ого минимального содержания противокоррозионного пигмента в пигментной части грунтовок. Рецептуры пигментной части были рассчитаны с учетом необходимости равномерного Пк исследуемой области соотношения компонентов.

Таблица 4 – Оптимальный состав двухупаковочной антикоррозионной эпоксидной грунтовки с использованием АГФ в качестве отвердителя

Наименование	Содержание, %
Эпоксидная смола Э-40	13,39
АГФ	13,39
Красный железоксидный пигмент	5,65
Ферритный пигмент	3,40
Микротальк	3,20
Кальцит	30,97
Р-40	30

После изготовления грунтовок, содержащих расчетное количество пигментов и наполнителей, и формирования Пк на их основе, полученные образцы окрашенной стали были подвергнуты физико-механическим и коррозионным испытаниям (1000 часов выдержки в 3%-ном водном растворе хлорида натрия). В качестве функций отклика использовались значения твер-

дости по Бринеллю, эластичности по Эриксену, электрической емкости системы окрашенный металл-электролит и площади подпленочной коррозии после 1000 ч испытаний. Комплексный анализ полученных результатов позволил выбрать оптимальную рецептуру грунтовки, состав которой приведен в табл. 4.

Результаты сравнительного исследования грунтовки оптимального состава и широко применяемой эпоксидной грунтовки отечественного производства ЭП-0199 приведены в табл. 5.

Таблица 5 - Основные свойства эпоксидных грунтовок и Пк, сформированных на их основе

Наименование показателя	Грунтовка ЭП-0199, ГОСТ Р 51693-2000	Разработанная грунтовка оптимального состава
1	2	3
1. Цвет плёнки грунтовки	коричневый	Красно-коричневый
2. Внешний вид плёнки	После высыхания образует однородную, без кратеров, пор и морщин поверхность	После высыхания образует однородную, без включений поверхность
3. Массовая доля нелетучих веществ, %, не менее	68-78	70
4. Степень перетира, мкм, не более	80	30
5. Условная вязкость при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ по вискозиметру типа ВЗ-246, с	40-150	100
6. Время высыхания грунтовки до степени 3 не более, при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, ч, не более	24	6
7. Адгезия плёнки, баллы, не более	2	1
8. Эластичность плёнки при изгибе, мм, не более	3	1
9. Ударная прочность, Дж, не менее	3,5	5
10. Относительная твердость, отн. ед., не менее	0,40	0,55

Окончание таблицы 5

11. Стойкость пленки к статическому воздействию 3 %-ного раствора хлористого натрия при $20 \pm 2,5$ °С, ч, не менее	56	1000
12. Стойкость пленки к статическому воздействию 5% раствора H_2SO_4 при $20 \pm 2,5$ °С, ч, не менее	30	1000
13. Стойкость пленки к действию воды при $20 \pm 2,5$ °С, ч, не менее	30	1000

Полученные данные свидетельствуют о том, что по эксплуатационным свойствам разработанная грунтовка не уступает, а по ряду характеристик превосходит промышленный аналог.

ВЫВОДЫ

1. Синтезирован аддукт фенолформальдегидного олигомера резольного типа и гексаметилендиамина; посредством контроля за расходом амина и первичных аминогрупп подтвержден механизм и найдены кинетические и энергетические параметры реакции.

2. Показана способность синтезированного АГФ отверждать ЭО в естественных условиях, исследование влияния соотношения олигомера Э-40 и аддукта на содержание гель-фракции в эпоксидных Пк и их эксплуатационные свойства позволило установить, что в реакции химического структурирования не принимают участие вторичные аминогруппы отвердителя, прилегающие к ароматическому ядру.

3. Исследование вязкости и оптической плотности растворов синтезированного аддукта показало, что повышение температуры синтеза выше 140 °С приводит к его деструкции, что негативно сказывается на эксплуатационных свойствах эпоксидных Пк, отверждаемых с его использованием.

4. Показано, что АГФ обладает повышенной диспергирующей способностью по отношению к пигментам и наполнителям, используемым при получении антикоррозионных грунтовок, кроме того, первоочередной контакт пигментной части при получении наполненных композиций с АГФ способствует заметному повышению критического уровня наполнения и улучшению комплекса эксплуатационных свойств формируемых эпоксидных Пк.

5. В результате осуществления полного многофакторного эксперимента разработана оптимальная рецептура эпоксидной грунтовки, содержащей в качестве отвердителя синтезированный аддукт, эксплуатационные свойства Пк на основе которой превосходят свойства Пк на основе промышленной грунтовки ЭП-0199.

Публикации в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций:

1. Катнов В.Е. Модификация резольного фенолоформальдегидного олигомера гексаметилендиамином / В.Е. Катнов, С.Н. Степин // В мире научных открытий. – Красноярск: научно-инновационный центр, 2010. - №6(10). – Ч. 1. – С. 210 - 211.
2. Катнов В.Е. Механические и защитные свойства эпоксидных покрытий, отвержденных аддуктом гексаметилендиамина и фенолформальдегидного олигомера / В.Е. Катнов, С.Н. Степин // Вестник Казанского технологического университета. – Казань: КГТУ, 2010. - №9. - С. 144 – 146.
3. Катнов В.Е. Модификация резольного фенолоформальдегидного олигомера гексаметилендиамином / В.Е. Катнов, С.Н. Степин // Вестник Казанского технологического университета. – Казань: КГТУ, 2010. - №11. - С. 54–57.
4. Катнов В.Е. Влияние модифицирования наноразмерного оксида кремния и технологии наполнения на свойства полимерных композиционных покрытий / В.Е. Катнов, С.Н. Степин // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2010. - №7. – С. 32-33.
5. Катнов В.Е. Влияние технологии получения эпоксидных лакокрасочных материалов на свойства наполненных покрытий / В.Е. Катнов, С.Н. Степин, А.В. Вахин // Вестник Казанского технологического университета. – Казань: КНИТУ, 2011. - №14. - С. 63-66.
6. Степин С.Н. Синтез и исследование возможности применения аддукта фенолформальдегидного олигомера и гексаметилендиамина в качестве отвердителя эпоксидных покрытий / С.Н. Степин, В.Е. Катнов, А.В. Вахин // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2012. - №1-2. – С. 37-39.

Научные статьи в сборниках и материалах конференций, патенты:

1. Катнов В.Е. Исследование реакции гексаметилендиамина и фенолформальдегидного олигомера резольного типа / В.Е. Катнов, М.И. Сафиуллин, С.Н. Степин // Научному прогрессу – творчество молодых: сборник материалов Международной молодежной научной конференции по естественнонаучным и техническим дисциплинам. - Йошкар-Ола: МарГТУ, 2010. – Ч.1. - С. 150–152.
2. Сафиуллин М.И. Разработка модифицированного фенолформальдегидных пленкообразующих олигомеров / М.И. Сафиуллин В.Е. Катнов, С.Н. Степин // Научному прогрессу – творчество молодых: сборник материалов Международной молодежной научной конференции по естественнонаучным и техническим дисциплинам. - Йошкар-Ола: МарГТУ, 2010. – Ч.1. - С. 161–162.
3. Катнов В.Е. Аддукт гексаметилендиамина и фенолформальдегидного олигомера - компонент эпоксидной пленкообразующей системы / В.Е. Катнов, С.Н. Степин // «III Камские чтения»: Межрегиональная научно-практическая конференция. - Набережные Челны, 2011. - С. 174–175.
4. Катнов В.Е. / В.Е. Катнов, С.Н. Степин, А.В. Вахин // Материалы VI международной научно-практической конференции «Автомобиль и техносфера» (ICATS'2011). - Казань, 2011. – С. 183.
5. Катнов В.Е. Исследование влияния отвердителя на химическую стойкость и защитные свойства эпоксидных покрытий / В.Е. Катнов, С.Н. Степин // Материалы научной сессии КГТУ. – Казань, 2008. – С.34-35.
6. Катнов В.Е. Влияние отвердителя на свойства эпоксидных покрытий / В.Е. Катнов, С.Н. Степин // Материалы научной сессии КГТУ. – Казань, 2009. – С.25.
7. Катнов В.Е. Влияние наноразмерных наполнителей и их поверхностной модификации на свойства эпоксидных покрытий / В.Е. Катнов, С.Н. Степин // Материалы научной сессии КГТУ. – Казань, 2010. – С.30.
8. Катнов В.Е. Влияние химической модификации наноразмерного оксида кремния на свойства наполненных им покрытий / В.Е. Катнов, С.Н. Степин // Всероссийская молодежная Интернет конференция «Наноматериалы, наносистемы и нанотехнологии». – Ульяновск: УлГТУ, 2010.

Соискатель



В.Е. Катнов

Тираж 100 экз.

Заказ № 19

Казанский национальный исследовательский технологический университет
Офсетная лаборатория
420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68